

5

**VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG ENDOHEDRALER FULLERENE**

## Technisches Gebiet

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung  
endohedraler Fullerene in einem Lichtbogenreaktor durch  
Abbrennen von Graphitelektroden. Das erfindungsgemäße  
Verfahren gewährleistet eine sehr hohe Fullerenausbeute. Die  
hergestellten Fullerene können beispielsweise als  
15 Kontrastmittel für medizinische Untersuchungen eingesetzt  
werden.

## Stand der Technik

20 Verfahren zur Herstellung endohedraler Fullerene in einem  
Lichtbogenreaktor durch Abbrennen von modifizierten  
Graphitelektroden sind bereits bekannt.

Bei einem dieser Verfahren werden in einem Lichtbogenreaktor  
25 für das Krätschmer-Huffman-Verfahren Graphitelektroden, die  
mit einem oder mehreren Metallen modifiziert sind, in einer  
strömenden Heliumatmosphäre, die eine geringe Menge  
Stickstoff enthält, abgebrannt (US 6,303,760 B1). Dabei  
werden endohedrale Metallfullerene des Typs  $A_{3-n}X_nN@C_m$   
30 erzeugt. Die Ausbeute an endohedralen Metallfullerenen ist  
bei diesem Verfahren sehr gering; sie soll zwischen 3 bis 5 %  
liegen (Stevenson, S. et al. Small-bandgap endohedral  
metallofullerenes in high yield and purity, Nature **401**,  
55-57 (1999)).

35

## Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung endohedraaler Fullerene in einem Lichtbogenreaktor durch Abbrennen von Graphitelektroden zu schaffen, mit dem es  
5 möglich ist, die Fullerenausbeute wesentlich zu erhöhen.

Diese Aufgabe wird mit dem in den Patentansprüchen dargestellten Verfahren gelöst.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass das Abbrennen in einer Atmosphäre durchgeführt wird, die in einem Inertgas oder Inertgasgemisch eine aus mindestens zwei Elementen bestehende reaktive Gaskomponente enthält.

15

Der Anteil der reaktive Gaskomponente kann dabei 5 Vol-% bis 60 Vol-% betragen. Vorzugsweise beträgt der Anteil 5 Vol-% bis 10 Vol-%.

20 Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird eine stickstoffhaltige oder eine kohlenstoffhaltige reaktive Gaskomponente verwendet, wie  $\text{NH}_3$  oder  $\text{CH}_4$  oder andere Kohlenwasserstoffe.

25 Die reaktive Gaskomponente kann dem Lichtbogenreaktor während des Abbrennens von außen zugeführt oder im Lichtbogenreaktor generiert werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können Graphitelektroden  
30 eingesetzt werden, die mit Metall oder Metalloxiden modifiziert sind.

So können Graphitelektroden eingesetzt werden, die beispielsweise mit Holmium oder Scandium oder deren Oxide  
35 modifiziert sind.

Nach einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch Graphitelektroden eingesetzt werden, die mit Metall oder Metalloxiden und einer stickstoffhaltigen Substanz modifiziert sind.

Zur Modifikation der Graphitelektroden mit einer stickstoffhaltigen Substanz kann insbesondere ein Metallcyanamid, vorzugsweise Calciumcyanamid oder Bleicyanamid, verwendet werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in vorteilhafter Weise eine sehr hohe Fullerenausbeute von 50 bis 95% an endohedralem  $M_3N$ -Cluster-Fulleren als Hauptprodukt erreicht. Das Verfahren ist mit geringem Aufwand und in einfacher Weise durchführbar und führt zu reproduzierbaren Ergebnissen.

Die auf diese Weise hergestellten Fullerene können beispielsweise als Kontrastmittel für medizinische Untersuchungen eingesetzt werden.

### Wege zur Ausführung der Erfindung

Nachstehend ist die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

In einem Lichtbogenreaktor werden mit Holmiummetall modifizierte Graphitelektroden in einem Gasgemisch, das eine reaktive Gaskomponente enthält, mit gepulstem Gleichstrom mit einer Stromstärke zwischen 75 A und 150 A abgebrannt. Die eingesetzten Graphitelektroden besitzen eine Zusammensetzung mit dem Verhältnis Graphit:Holmium von 1 Mol:0,4 Mol. Das Gasgemisch besteht aus He und  $NH_3$ , wobei das  $NH_3$  die reaktive

Komponente ist. Die Anteile im Gasgemisch sind 200 mbar He und 20 mbar  $\text{NH}_3$ .

Bei der Durchführung dieses Verfahrens entstehen endohedrale  
5 Holmiumnitrid-Cluster-Fullerene mit einer Ausbeute zwischen 85 und 95 %.

### Beispiel 2

In einem Lichtbogenreaktor werden mit  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  modifizierte  
10 Graphitelektroden in einem Gasgemisch, das eine reaktive Gaskomponente enthält, mit gepulstem Gleichstrom mit einer Stromstärke zwischen 75 A und 150 A abgebrannt. Die eingesetzten Graphitelektroden besitzen eine Zusammensetzung mit dem Verhältnis Graphit: $\text{M}_2\text{O}_3$  von 1 Mol:0,3 Mol. Das  
15 Gasgemisch besteht aus He und  $\text{NH}_3$ , wobei das  $\text{NH}_3$  die reaktive Komponente ist. Die Anteile im Gasgemisch sind 200 mbar He und 20 mbar  $\text{NH}_3$ .

Bei der Durchführung dieses Verfahrens entstehen endohedrale  
20 Holmiumnitrid-Cluster-Fullerene mit einer Ausbeute um 60 %.

### Beispiel 3

In einem Lichtbogenreaktor werden mit Scandium und  $\text{CaNCN}$  modifizierte Graphitelektroden in einem Gasgemisch, das eine  
25 reaktive Gaskomponente enthält, mit gepulstem Gleichstrom mit einer Stromstärke zwischen 75 A und 150 A abgebrannt. Die eingesetzten Graphitelektroden besitzen eine Zusammensetzung mit dem Verhältnis Graphit:Scandium: $\text{CaNCN}$  von 1 Mol:0,6 Mol:0,4 Mol. Das Gasgemisch besteht aus He und  $\text{NH}_3$ ,  
30 wobei das  $\text{NH}_3$  die reaktive Komponente ist. Die Anteile im Gasgemisch sind 200 mbar He und 10 mbar  $\text{NH}_3$ .

Bei der Durchführung dieses Verfahrens entstehen endohedrale  
35 Scandiumnitrid-Cluster-Fullerene mit einer Ausbeute zwischen 80 und 90 %.

Beispiel 4

In einem Lichtbogenreaktor werden mit  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaNCN}$  modifizierte Graphitelektroden in einem Gasgemisch, das eine reaktive Gaskomponente enthält, mit gepulstem Gleichstrom mit einer Stromstärke zwischen 75 A und 150 A abgebrannt. Die eingesetzten Graphitelektroden besitzen eine Zusammensetzung mit dem Verhältnis Graphit: $\text{Ho}_2\text{O}_3$ : $\text{CaNCN}$  von 1 Mol:0,4 Mol:0,4 Mol. Das Gasgemisch besteht aus He und  $\text{NH}_3$ , wobei das  $\text{NH}_3$  die reaktive Komponente ist. Die Anteile im Gasgemisch sind 200 mbar He und 10 mbar  $\text{NH}_3$ .

Bei der Durchführung dieses Verfahrens entstehen endohedrale Holmiumnitrid-Cluster-Fullerene mit einer Ausbeute zwischen 50 und 70 %.

Beispiel 5

In einem Lichtbogenreaktor werden Graphitelektroden in einem Gasgemisch, das eine reaktive Gaskomponente enthält, mit gepulstem Gleichstrom mit einer Stromstärke von 175 A abgebrannt. Das Gasgemisch besteht aus He und  $\text{CH}_4$ , wobei das  $\text{CH}_4$  die reaktive Komponente ist. Die Anteile im Gasgemisch sind 200 mbar He und 10 mbar  $\text{CH}_4$ .

Bei der Durchführung dieses Verfahrens entsteht  $\text{CH}_2\text{@C}_{70}$  als Hauptkomponente der endohedralen Fullerene, wobei  $\text{C}_{60}$  und  $\text{C}_{70}$  den Hauptanteil des Gesamtfullerengehalts stellen.

30

35

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung endohedraaler Fullerene in einem Lichtbogenreaktor durch Abbrennen von Graphitelektroden,  
5 **dadurch gekennzeichnet**, dass das Abbrennen in einer Atmosphäre durchgeführt wird, die in einem Inertgas oder Inertgasgemisch eine aus mindestens zwei Elementen bestehende reaktive Gaskomponente enthält.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Inertgas beziehungsweise das Inertgasgemisch 5 Vol-% bis 60 Vol-% reaktive Gaskomponente enthält.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Inertgas beziehungsweise das Inertgasgemisch 5 Vol-% bis 10 Vol-% reaktive Gaskomponente enthält.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Inertgas beziehungsweise Inertgasgemisch eine stickstoffhaltige oder kohlenstoffhaltige reaktive Gaskomponente enthält.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die reaktive Gaskomponente aus  $\text{NH}_3$  oder aus  $\text{CH}_4$  oder anderen Kohlenwasserstoffen besteht.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die reaktive Gaskomponente dem Lichtbogenreaktor während des Abbrennens von außen zugeführt oder im Lichtbogenreaktor generiert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass Graphitelektroden eingesetzt werden, die mit Metall oder Metalloxiden modifiziert sind.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass Graphitelektroden eingesetzt werden, die mit Holmium oder Scandium oder deren Oxide modifiziert sind.

5

9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass Graphitelektroden eingesetzt werden, die mit Metall oder Metalloxiden und einer stickstoffhaltigen Substanz modifiziert sind.

10

10. Verfahren nach Anspruch 1 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass Graphitelektroden eingesetzt werden, die mit Metallcyanamid, vorzugsweise mit Calciumcyanamid oder Bleicyanamid, modifiziert sind.

15

20

25

30

35